

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3151355 A1

⑳ Aktenzeichen: P 31 51 355.7  
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 81  
㉒ Offenlegungstag: 7. 7. 83

⑤ Int. Cl. 3:  
C09 C 1/36  
C 09 C 1/28  
C 08 J 3/20  
C 09 D 7/12

Behördeneigentum

DE 3151355 A1

⑦1 Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:  
Bernhard, Horst, Dr., 4164 Schwarzenberg, AT

⑤4 »Periglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit, ihre Herstellung und Verwendung«

Periglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerschuppen, wobei die Metalloxid-Schicht als homogene Mischschicht ausgebildet ist, in der neben Titandioxid noch Siliciumdioxid und Eisenoxid vorliegen, werden hergestellt, indem Glimmer in wäßriger Suspension mit einer Titandioxidaquat-Schicht belegt und danach gewaschen, getrocknet und geglättet wird, wobei zusammen mit dem Titandioxidaquat Eisenhydroxid und Siliciumdioxid als einheitliche Schicht aufgefällt werden. Diese Periglanzpigmente können zur Pigmentierung von Kunststoffen, Lacken, Farben und Körperpflegemitteln verwendet werden.  
(31 51 355)

DE 3151355 A1

Merck Patent GmbH  
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerschuppen, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schicht als homogene Mischschicht ausgebildet ist, in der neben Titandioxid noch Siliciumdioxid und Eisenoxid vorliegen.
2. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des  $\text{SiO}_2$  in der Metalloxid-Schicht etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.% und der Gehalt des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Metalloxid-Schicht etwa 0,1 bis etwa 60 Gew.% beträgt.
3. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schicht zusätzlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.% enthält.
4. Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerschuppen, wobei Glimmer in wäßriger Suspension mit einer Titan-

dioxidaquat-Schicht belegt und danach gewaschen, getrocknet und geglüht wird, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit dem Titandioxidaquat Eisenhydroxid und Siliciumdioxid als einheitliche Schicht ausgefällt werden.

5

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen und Silicium in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 70 Gew.%, bezogen auf die Metalloxid-Schicht und bezogen auf das nach dem Glühen vorliegende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , mit ausgefällt werden.

10

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch Aluminiumhydroxid in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.% bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit ausgefällt wird.

15

7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Glimmersuspension gleichzeitig eine Lösung, die etwa 1 bis etwa 40 Gew.%  $\text{TiCl}_4$  und etwa 0,02 bis etwa 30 Gew.%  $\text{FeCl}_3$  enthält und eine weitere Lösung, die etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.% Silicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält, zulaufen läßt, wobei man den pH-Wert der Suspension weitgehend konstant hält, nach Erreichen der gewünschten Interferenzfarbe die Beschichtung abbricht, das Pigment abtrennt, wäscht, trocknet und glüht.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Lösung neben  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  noch etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.%  $\text{AlCl}_3$  enthalten sind.

25

9. Verwendung der Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 zur Pigmentierung von Kunststoffen, Lacken, Farben und Körperpflegemitteln.

30

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
D a r m s t a d t

23. Dezember 1981

Perlglanzpigmente  
mit verbesserter Lichtbeständigkeit,  
ihre Herstellung und Verwendung

Merck Patent GmbH  
6100 Darmstadt

Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit,  
ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Perlglanzpigmente mit verbesserter  
Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Metalloxiden be-  
schichteten Glimmerschuppen.

5

10

15

Eine Grundanforderung für diese Pigmente, insbesondere  
für eine Anwendung im Freien, ist eine ausreichende Licht-  
und Witterungsstabilität. Es sind schon eine Reihe von  
Verfahren vorgeschlagen worden, die die Lichtstabilität  
von solchen in der Regel mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Glimmer-  
schuppen verbessern sollen. So wird in der DOS 21 06 613  
eine zusätzliche Behandlung der Pigmente mit Silicat  
vorgeschlagen, die nach der eigentlichen Beschichtung  
des Glimmers mit  $\text{TiO}_2$  erfolgt. Nach der DOS 22 15 191 und  
der DOS 28 52 585 werden zur Lichtstabilisierung Außen-  
überzüge von Methacrylatochrom(III)-chlorid bzw. von  
Chromhydroxid aufgebracht.

- 4 -  
- 5 -

Trotzdem bestand noch ein Bedürfnis nach Pigmenten, die zum einen eine bessere Lichtstabilität besitzen und die zum anderen auch einfacher herzustellen sind als die bekannten Pigmente, bei denen die Lichtstabilisierung in der Regel durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt erzielt wird.

Es wurde nun gefunden, daß überraschenderweise dann sehr farbkraftige und insbesondere auch sehr lichtbeständige Pigmente erhalten werden, wenn man gleichzeitig mit dem Titanhydroxid auch Eisenhydroxid und Siliciumdioxid abscheidet, so daß sich eine Mischschicht bildet, in der nach dem Glühen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in homogener Verteilung nebeneinander vorliegen.

Es hat sich gezeigt, daß der Zusatz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  allein oder von  $\text{SiO}_2$  allein nicht die hervorragenden Resultate liefert, wie die Kombination von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Gegenstand der Erfindung sind daher Perlglanzpigmente mit verbesserter Lichtbeständigkeit auf der Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerschuppen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metalloxid-Schicht als homogene Mischschicht ausgebildet ist, in der neben Titandioxid noch Siliciumdioxid und Eisenoxid vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Pigmente.

Neben der sehr guten Lichtbeständigkeit liegt ein weiteres Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmente in dem sehr einfachen Herstellungsverfahren. Während zur Herstellung von lichtstabilisierten Pigmenten nach dem Stand der Technik in der Regel nach dem Beschichten mit Titandioxid noch eine weitere Beschichtung mit einem schützenden Überzug notwendig ist, können die erfindungsgemäßen Pigmente in einem einstufigen Verfahren beschichtet werden.

- 5 - - 6 -

Das Herstellungsverfahren orientiert sich dabei an bekannten Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten, insbesondere dem im DBP 20 09 566 beschriebenen Verfahren.

5 Dabei werden Glimmerschuppen, die in der Regel einen Durchmesser von etwa 5 - 200  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von etwa 0,1 - 5  $\mu\text{m}$  besitzen, in einer wäßrigen Lösung suspendiert, die mit einer geeigneten Säure, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert von etwa 0,5 - 5, insbesondere etwa 1,5 - 2,5 gebracht wird. Zu dieser auf  
10 etwa 50 - 100 °C, vorzugsweise etwa 70 - 80 °C erhitzten Suspension, wird dann eine Titansalzlösung langsam zulaufen lassen, wobei durch gleichzeitige Zugabe einer Base der pH-Wert der Suspension weitgehend konstant gehalten wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden  
15 bevorzugt  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen verwendet, die etwa 1 - 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 5 - 30 Gew.%  $\text{TiCl}_4$  enthalten. Im Gegensatz zum Verfahren des DBP 20 09 566 ist in der  $\text{TiCl}_4$ -Lösung jedoch zusätzlich noch ein Eisensalz enthalten. Dazu wird bevorzugt  $\text{FeCl}_3$  verwendet, das in einer Menge von  
20 0,02 - 30 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 - 25 Gew.% enthalten ist.

Zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der Glimmersuspension wird in diesem Fall vorzugsweise eine Alkalilauge, insbesondere NaOH, verwendet, wobei diese Lösung das zusammen mit Titan- und Eisenhydroxid zu fällende  $\text{SiO}_2$ ,  
25 bevorzugt als lösliches Alkalisilikat, enthält. Diese Lösung enthält in der Regel etwa 1 - 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 5 - 35 Gew.%, NaOH und etwa 0,01 - 10 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,1 - 8 Gew.%, Silikat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ .

30 Die beiden Lösungen werden langsam so zugegeben, daß die in der Glimmersuspension durch Hydrolyse entstehenden Hydroxide bzw. Oxidaquate sich jeweils vollständig auf der Glimmeroberfläche abscheiden, ohne daß wesentliche Mengen von frei in der Suspension beweglichen Nebenpro-

- 6 - - 7 -

dukten entstehen. Die dabei zur Anwendung kommenden Zulaufgeschwindigkeiten sind so gewählt, daß pro Minute und pro m<sup>2</sup> zu belegender Oberfläche etwa 0,01 - 20x10<sup>-5</sup> Mol an auszufällenden Salzen zugeführt wird. Je nach der gewünschten Dicke der Beschichtung werden dabei Beschichtungszeiten von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen benötigt.

Die Beschichtungslösungen können gegebenenfalls noch weitere Zusätze enthalten. So hat sich z.B. ein Zusatz von AlCl<sub>3</sub> zur TiCl<sub>4</sub> und FeCl<sub>3</sub> enthaltenden Lösung, das bei der Beschichtung als Al(OH)<sub>3</sub> mit ausfällt, als vorteilhaft erwiesen. Falls ein solcher Zusatz verwendet wird, wird AlCl<sub>3</sub> in einer Menge von etwa 0,1 - 15 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 - 10 Gew.% eingesetzt.

Eisensalze werden in einer solchen Menge eingesetzt, daß sich in der Metalloxidschicht ein Eisengehalt, berechnet als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, von etwa 0,1 - 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 1 - 30 Gew.% und insbesondere von etwa 2 - 20 Gew.% ergibt. Silikate und Aluminiumsalze werden so dosiert, daß sich in der Metalloxidschicht jeweils ein Gehalt von 0,1 - 20, vorzugsweise von etwa 1 - 10 Gew.%, bezogen auf SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ergibt. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> gemeinsam stellen etwa 0,2 - 70, vorzugsweise 2 - 40 und insbesondere 5 - 30 Gew.% der Metalloxidschicht dar.

Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke bzw. der gewünschten Interferenzfarbe wird die Beschichtung beendet und die Pigmente werden analog den üblichen Verfahren abgetrennt, gewaschen, getrocknet und geglüht. Zum Glühen werden Temperaturen von etwa 500 - 1000 °C, insbesondere von 700 - 1000 °C angewendet, wobei die gefällten Metallhydroxide bzw. Oxidaquate entwässert werden und in die entsprechenden Oxide übergehen.



Durch Variation der Dicke der Beschichtung können beliebige Interferenzfarben erster oder auch höherer Ordnung erreicht werden. Durch das mit ausgefällte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bekommt das Pigment zusätzlich je nach der verwendeten Menge an Eisensalz eine mehr oder weniger ausgeprägte Eigenfarbe. Diese rötlich-braune Eigenfarbe ergibt, insbesondere zusammen mit einer gelben Interferenzfarbe sehr schöne intensive Goldtöne, die deshalb im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt sind.

Die nach der Erfindung erhaltenen Pigmente besitzen eine deutlich verbesserte Lichtstabilität, so daß durch die Erfindung wertvolle neue Pigmente zur Verfügung gestellt werden. Die erfindungsgemäßen Pigmente können wie die bisher bekannten verwendet werden, also z.B. zur Pigmentierung von Kunststoffen, Farben oder Lacken aber insbesondere auch in Körperpflegemitteln und Kosmetika. Durch die verbesserte Lichtechtheit sind auch alle Anwendungen bevorzugt, bei denen die Pigmente in verstärktem Maße Umwelteinflüssen ausgesetzt sind, insbesondere z.B. in Autolacken.

#### Beispiel 1

Eine Suspension von 45 g Kaliglimmer mit einer Plättchengröße zwischen 10 und 70  $\mu\text{m}$  in 1,5 l Wasser wird durch Zugabe einer 10%igen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung auf einen pH-Wert von 2,2 eingestellt und auf 75 °C erhitzt. Dann werden langsam sowohl eine Lösung, die 10 Gew.%  $\text{TiCl}_4$  und 1,4 Gew.%  $\text{FeCl}_3$  enthält, als auch eine Lösung, die 10 Gew.%  $\text{NaOH}$  und 0,5 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (als Natriumsilicat) enthält, so zudosiert, daß der pH-Wert von 2,2 eingehalten wird. Nach Erreichen der gewünschten gelben Interferenzfarbe wird die Beschichtung abgebrochen, das Pigment abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und 30 Minuten bei 850 °C geglüht.

- 8 -  
- 9 -

Das Präparat zeigt eine kräftig goldene Glanz- und Pulver-  
farbe. Nach 24stündiger Belichtungszeit in einem Photo-  
aktivitätstest zeigen die in PVC eingearbeiteten Pigmente  
keinerlei Farbveränderung, während ein Vergleichspräparat,  
das nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nicht jedoch die erfindungsgemäße Kombina-  
tion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht enthält, deut-  
liche Veränderungen zeigt.

#### Beispiel 2

Eine Suspension von 45 g Kaliglimmer mit einer Plättchen-  
größe zwischen 10 und 70  $\mu\text{m}$  in 1,5 l Wasser wird mit  
10%iger  $\text{TiCl}_4$ -Lösung auf einen pH-Wert von 2,3 eingestellt  
und auf 75 °C erhitzt. Dann werden langsam sowohl eine  
Lösung, die 10 Gew.%  $\text{TiCl}_4$ , 1 Gew.%  $\text{FeCl}_3$  und 0,75 Gew.%  
 $\text{AlCl}_3$  enthält, als auch eine Lösung, die 10 Gew.%  $\text{NaOH}$  und  
0,38 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (als Natriumsilicat) enthält, so zudosiert,  
daß der pH-Wert zwischen 2,1 und 2,3 gehalten wird. Nach  
Erreichen der gewünschten gelben Interferenzfarbe wird  
die Beschichtung abgebrochen, das Pigment abfiltriert, ge-  
waschen, bei 110 °C getrocknet und 30 Minuten bei 800 °C  
geglüht.

Das Präparat zeigt eine kräftig goldene Glanz- und Pulver-  
farbe. Nach 24stündiger Belichtungszeit in einem Photo-  
aktivitätstest zeigen die in PVC eingearbeiteten Pigmente  
keinerlei Farbveränderung, während ein Vergleichspräparat,  
das nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nicht jedoch die erfindungsgemäße Kombina-  
tion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht enthält, deut-  
liche Veränderungen zeigt.